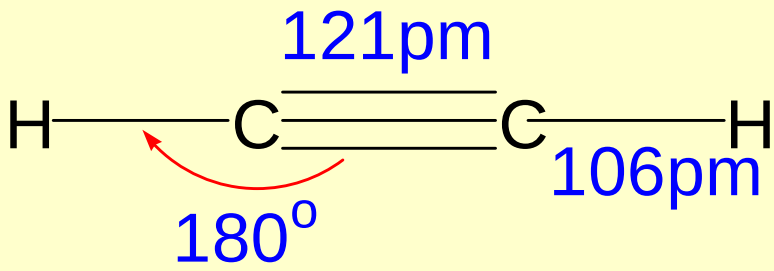
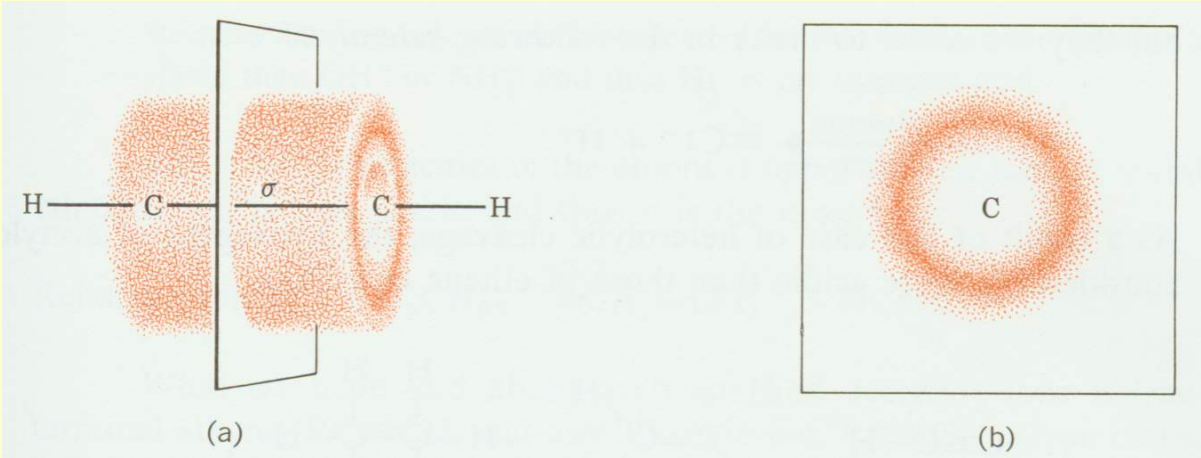
炔烃和二烯烃

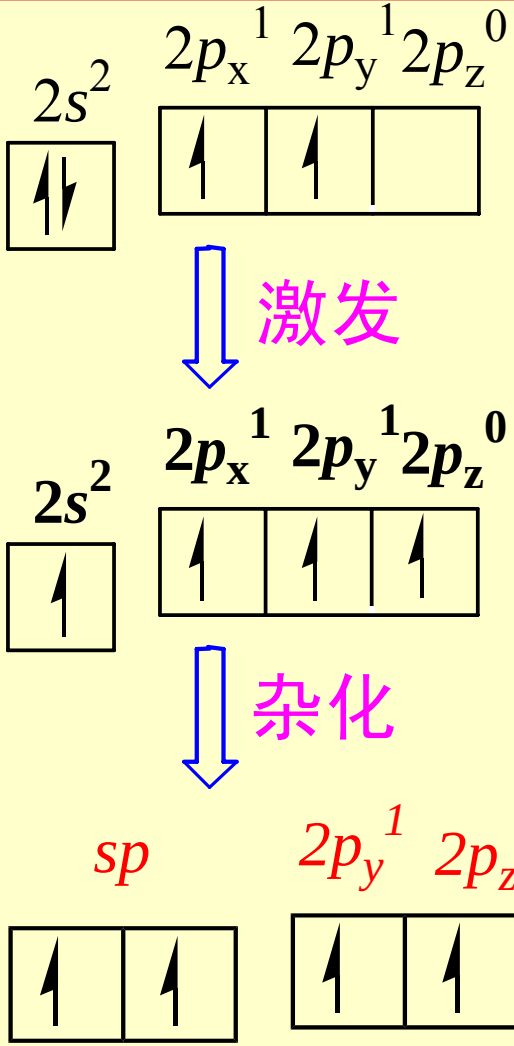
第一节　炔 烃（alkyne）

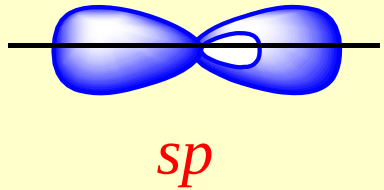
一、结构

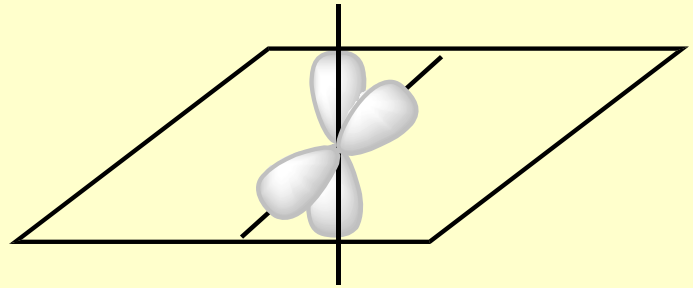


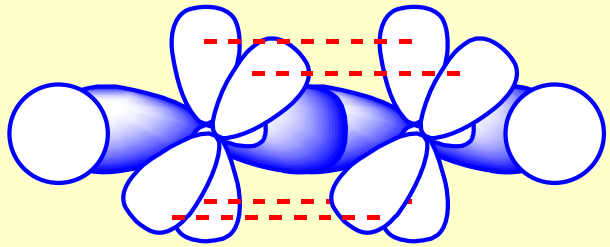


一、结构









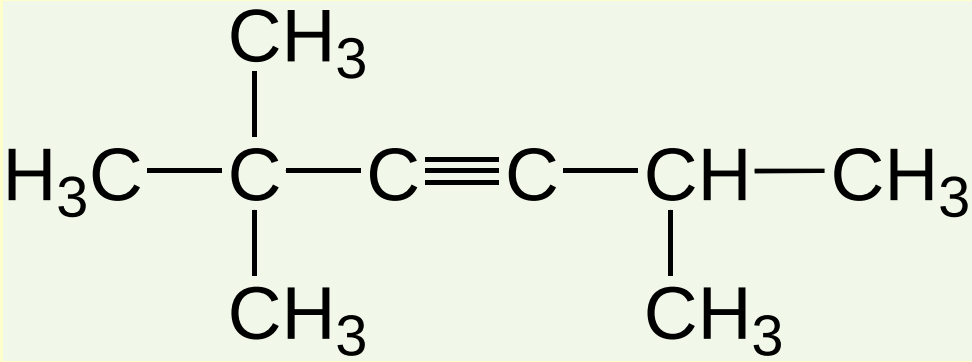
H—C≡C—H

二、命名

$H-C\equiv C-H$　　乙炔　　ethyne

$HC\equiv C-CH_2CH_2CH_3$　　1-戊炔　　1－pentyne

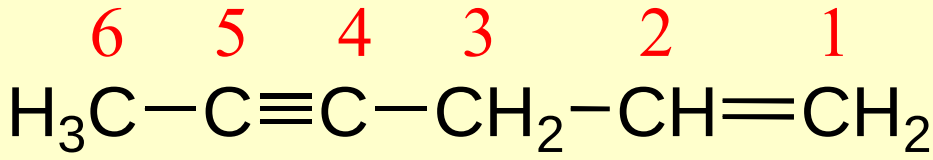
$H_3C-C\equiv C-CH_2CH_3$　　2-戊炔　　2－pentyne



2，2，5-三甲基-3-己炔

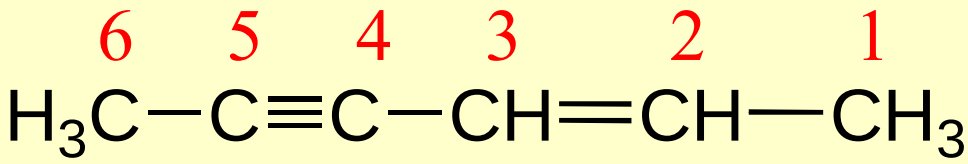
2，2，5－trimethyl-3-hexyne

二、命名



1-己烯-4-炔

1-hexen-4-yne



2-己烯-4-炔

2-hexen-4-yne

三、 化学性质

（一）端基炔氢的反应

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{Na} HC{\equiv}CNa + H_2$$

$$R{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{Na} RC{\equiv}CNa + H_2$$

$$HC{\equiv}C{-}H \longrightarrow HC{\equiv}\overset{-}{C}: + H^+$$

弱酸　　强碱

酸性：CH_3OH　$HC{\equiv}CH$　NH_3　$CH_2{=}CH_2$　CH_4

pK_a　15.5　~25　35　~45　~49

碱性：$HC{\equiv}C^- < H_2C{=}CH^- < CH_3^-$

（一）端基炔氢的反应

金属炔化物的生成：

$$HC{\equiv}CH + NaNH_2 \xrightarrow{液氨} HC{\equiv}CNa + NH_3$$

$$RC{\equiv}CNa + R'X \longrightarrow RC{\equiv}C\,R' + NaCl$$

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{AgNO_3+NH_3} AgC{\equiv}CAg\downarrow \text{白色}$$

$$R{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{AgNO_3+NH_3} RC{\equiv}CAg\downarrow$$

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{Cu_2Cl_2+NH_3} CuC{\equiv}CCu\downarrow \text{砖红色}$$

$$R{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{Cu_2Cl_2+NH_3} RC{\equiv}CCu\downarrow$$

（一）端基炔氢的反应

金属炔化物的应用：

①$Ag(NH_3)_2NO_3$、$Cu(NH_3)_2Cl$可定性鉴别端基炔或乙炔；

②可用或来分离提纯端基炔

例：　混合物（含 $R-C\equiv CH$）$\xrightarrow{AgNO_3+NH_3}$

$RC\equiv CAg\downarrow \xrightarrow{NaCN/H_2O} R-C\equiv CH$

（一）端基炔氢的反应

③有机合成：　利用 $HC\equiv CNa$ 合成炔烃同系物

$$HC\equiv CH \xrightarrow[NH_3(l)]{NaNH_2} HC\equiv CNa \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2CH_2Br} HC\equiv C(CH_2)_3CH_3$$

$$HC\equiv CH \xrightarrow[NH_3(l)]{2NaNH_2} NaC\equiv CNa \xrightarrow{2CH_3CH_2Br} H_3CH_2CC\equiv CCH_2CH_3$$

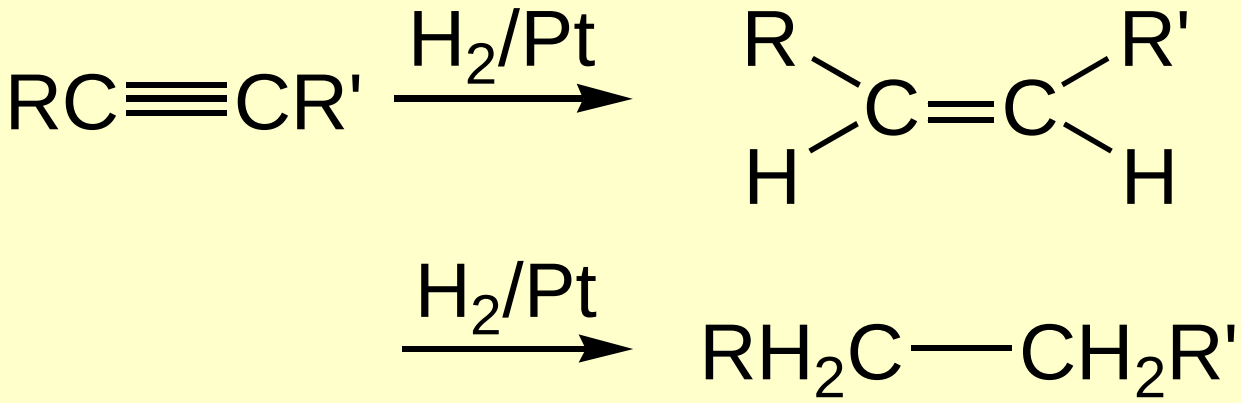
$$HC\equiv CH \xrightarrow[②CH_3CH_2Br]{①NaNH_2/NH_3(l)} HC\equiv CCH_2CH_3 \xrightarrow[②CH_3Br]{①NaNH_2/NH_3(l)} H_3CC\equiv CCH_2CH_3$$

（二）碳碳三键的反应

1、还原

（1）催化加氢

完全加氢： Pt、Pd、Ni

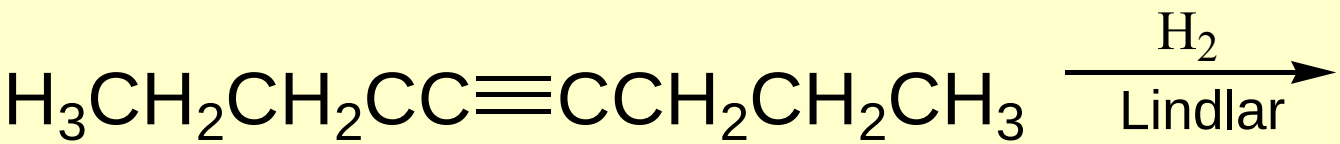


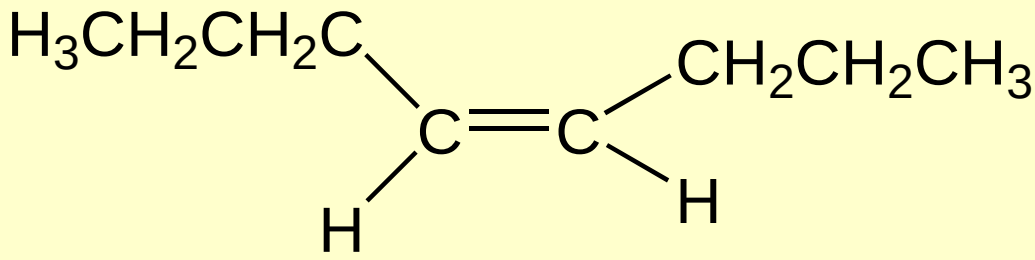
1、还原

部分加氢： Lindlar催化剂

$Pd-CaCO_3-Pb(Ac)_2$

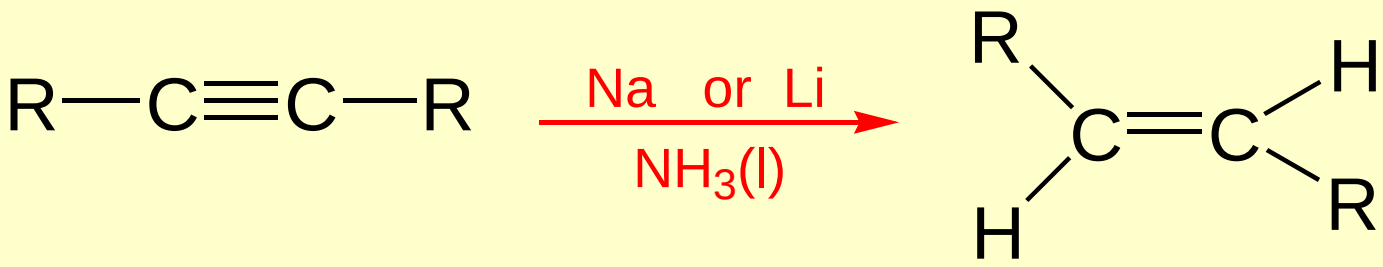
$Pd-BaSO_4-$喹啉

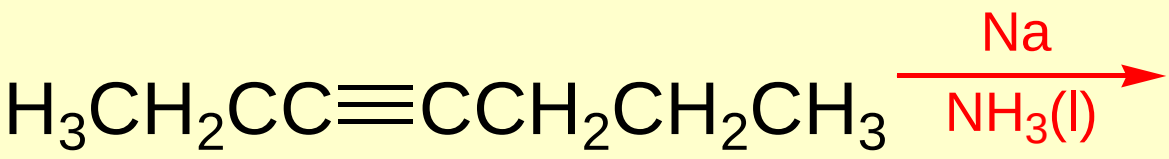


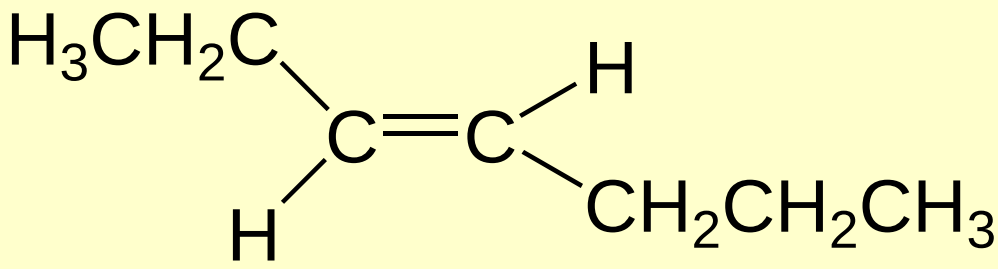


1、还原

（2）化学还原

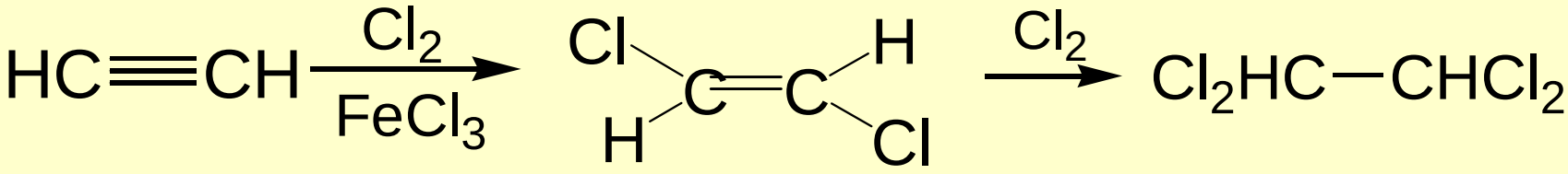

R—C≡C—R
Na or Li
NH3(l)
R
H
C
C
H
R


H3CH2CC≡CCH2CH2CH3
Na
NH3(l)


H3CH2C
H
C
C
H
CH2CH2CH3

2、亲电加成反应

（1）加卤素



特点：　可停留在烯烃

应用：　①Br2/CCl4可用来鉴别炔烃

②有机合成

（1）加卤素

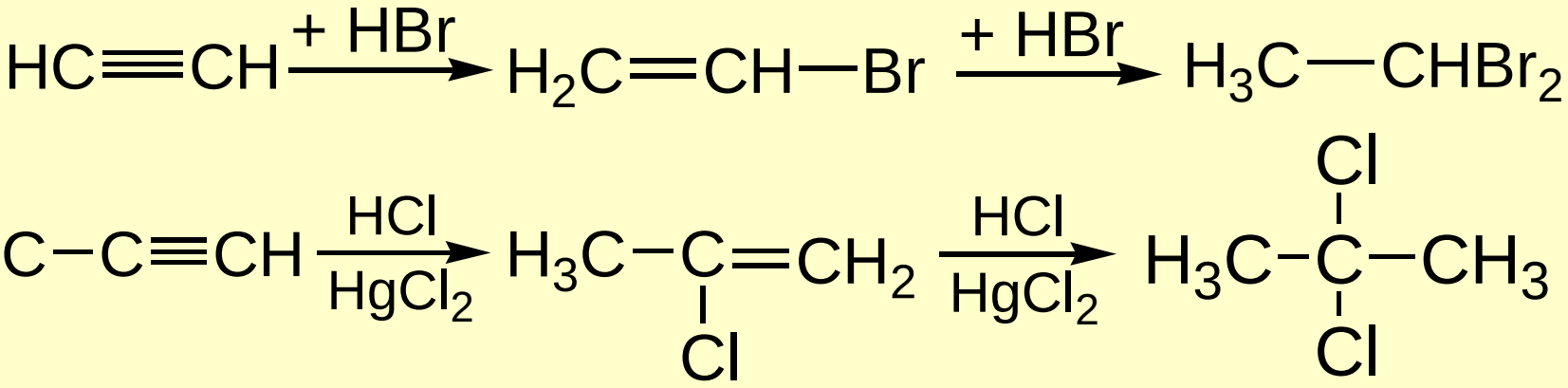
反应活性：　炔 ＜ 烯

$$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}CH + Br_2 \xrightarrow[CCl_4]{-20^oC}$$

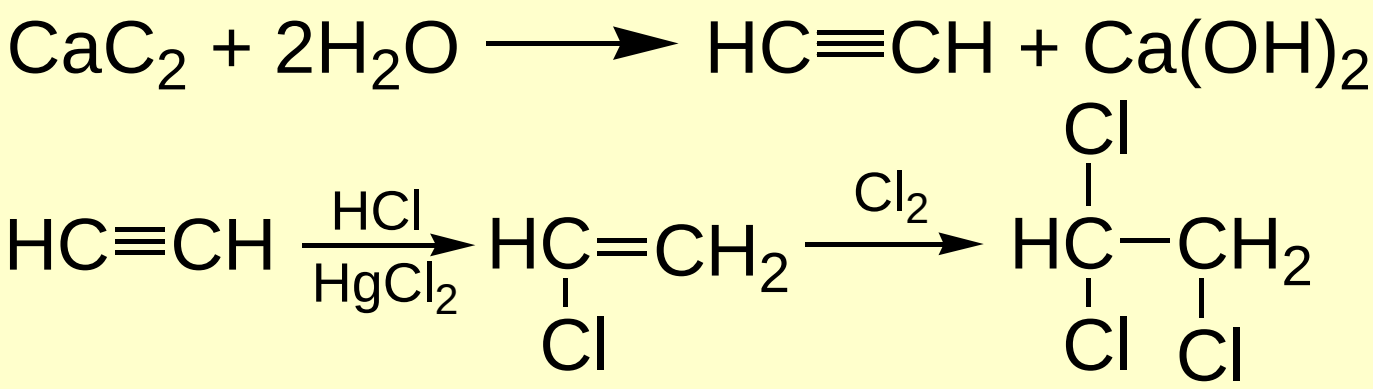
$$H_2C(Br){-}CH(Br){-}CH_2{-}C{\equiv}CH$$

（2）加卤化氢

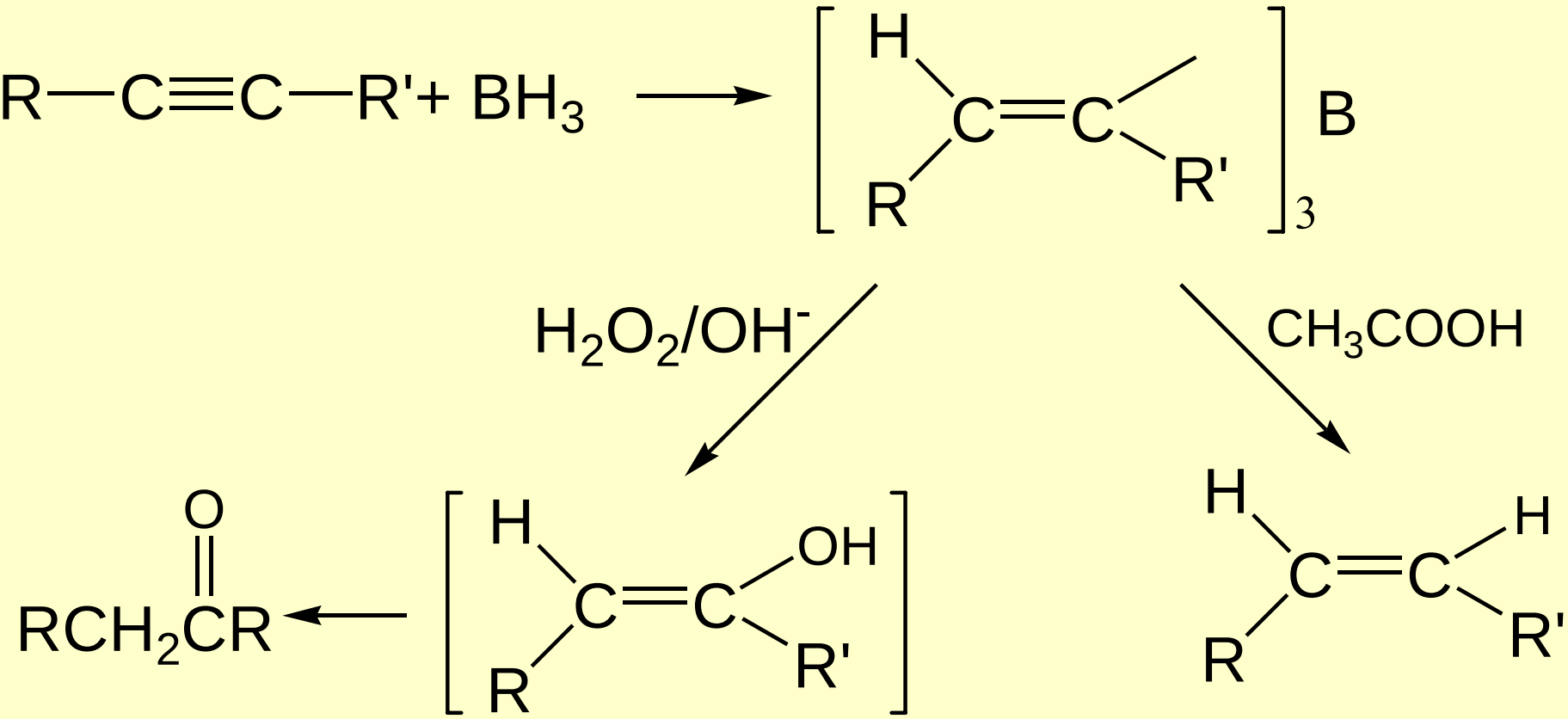
炔烃的加成遵循马氏规则且为反式加成



例题：以电石为原料合成1, 1, 2-三氯乙烷



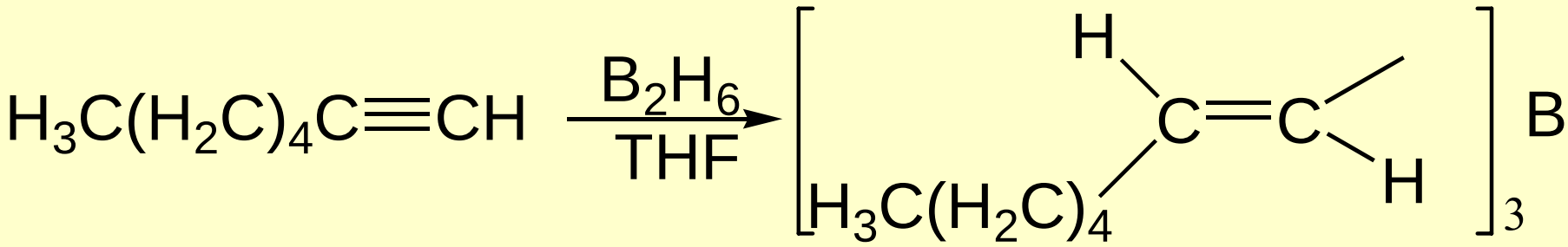
（3）硼氢化反应



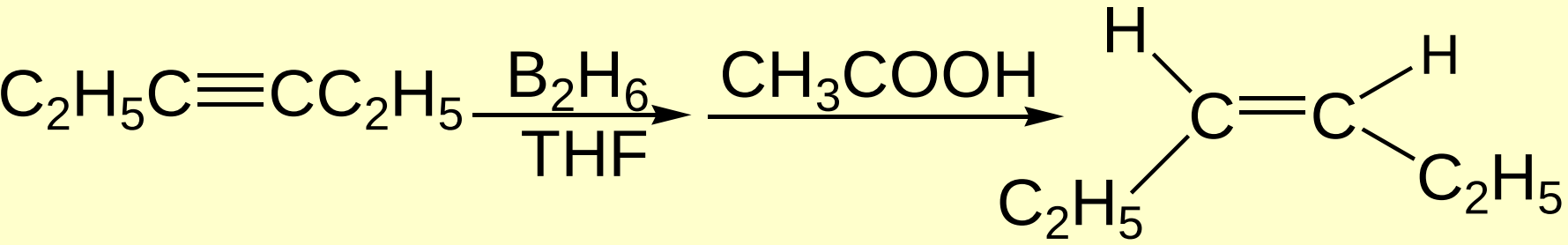
（3）硼氢化反应

特点： 顺式加成

反应取向： 反马氏规则

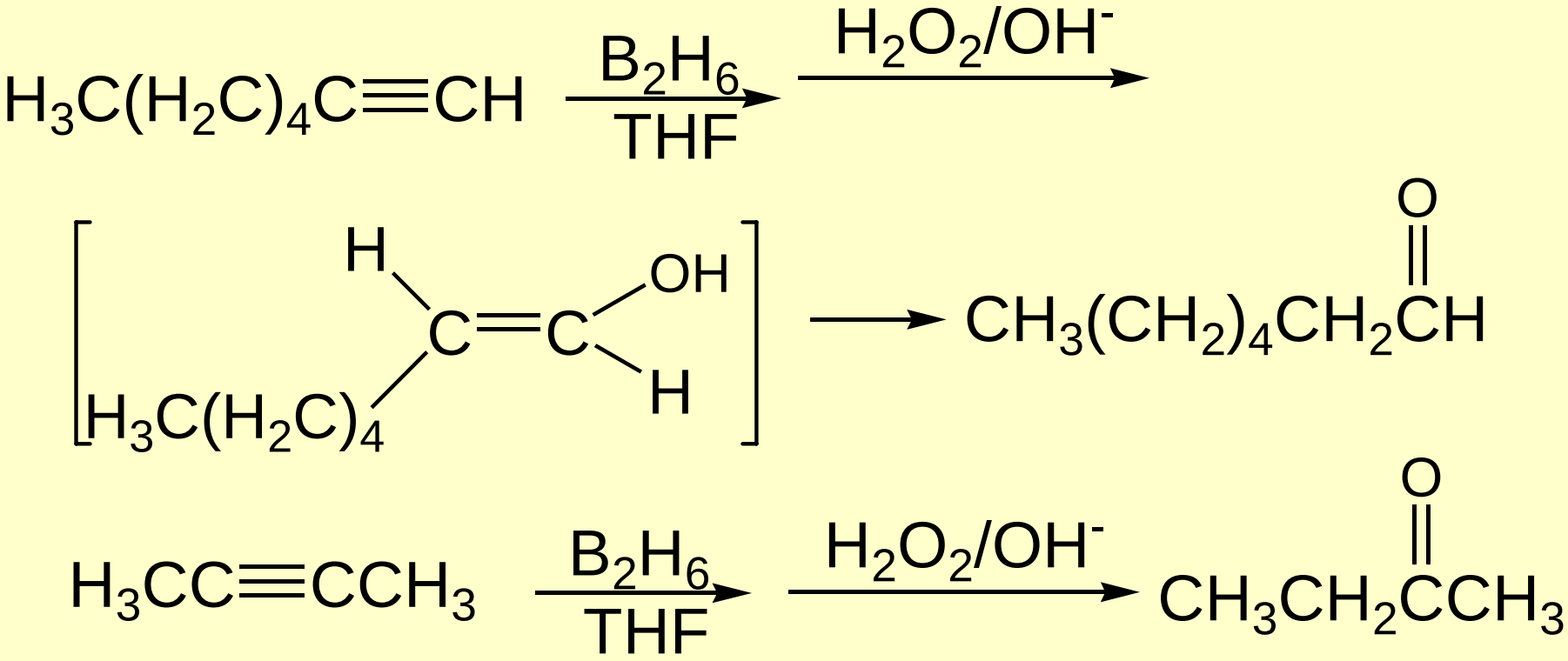


应用： ①还原炔烃至顺式烯烃

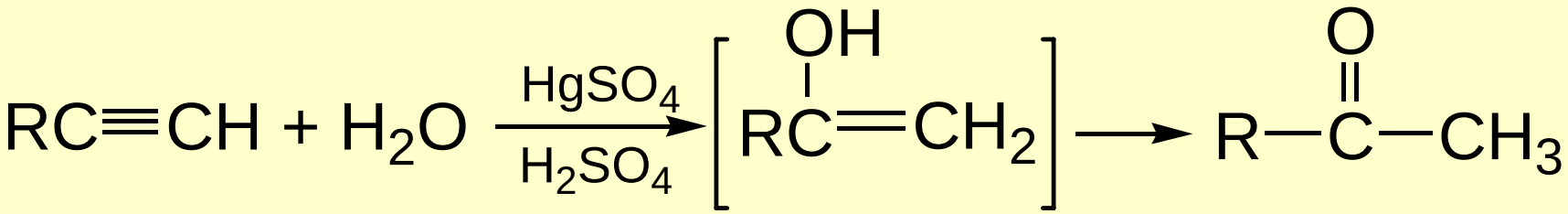


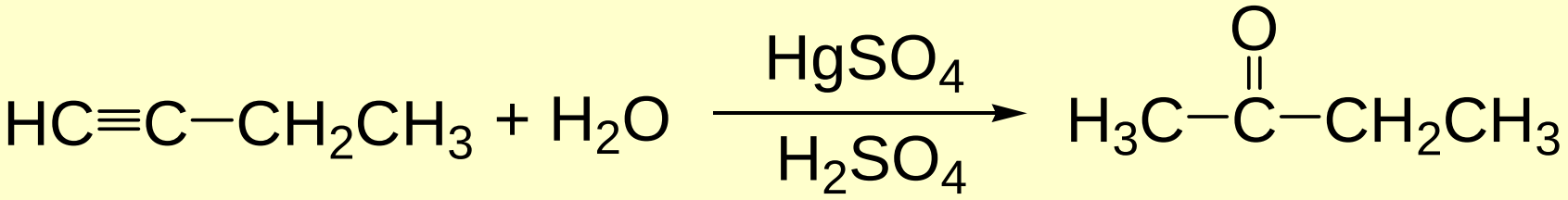
（3）硼氢化反应

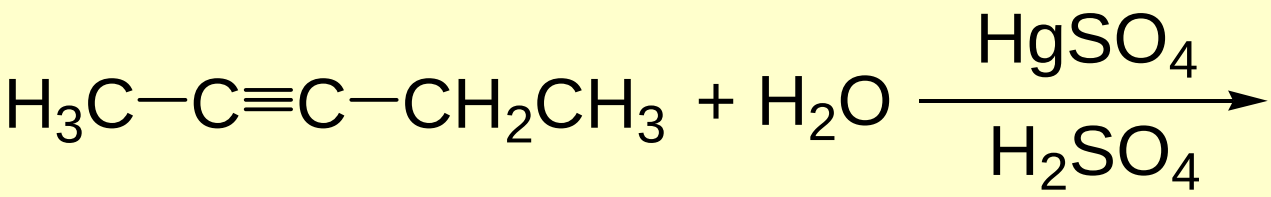
②合成醛酮

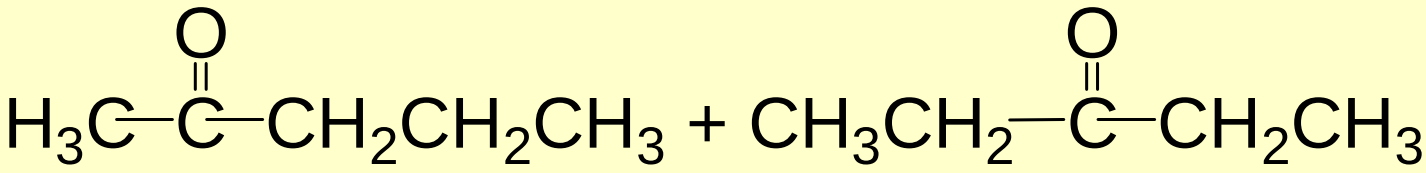


3、水化反应









3、水化反应

例题：以电石为原料合成乙醛

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

$$HC{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} \left[HC(OH){=}CH_2 \right] \longrightarrow H{-}C(=O){-}CH_3$$

例题：下列哪些炔烃水合得到较纯的酮？

(1) $HC{\equiv}C{-}CH_2CH_3$　(2) $H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_2CH_3$

(3) $H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$　(4) $HC{\equiv}C{-}CH_2CH_2{-}C{\equiv}CH$

解：　（1）（3）（4）

4、氧化反应

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{O_3,CCl_4} \xrightarrow{H_2O} 2CO_2$$

$$3RC{\equiv}CH + 8KMnO_4 + KOH \longrightarrow$$

$$3R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OK + 3K_2CO_3 + H_2O + 8MnO_2\downarrow$$

$$R{-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow[OH^-,25^oC]{KMnO_4} \xrightarrow{H^+} R{-}COOH + CO_2$$

$$R{-}C{\equiv}C{-}R' \xrightarrow[OH^-,25^oC]{KMnO_4} \xrightarrow{H^+} R{-}COOH + R'{-}COOH$$

4、氧化反应

例题：推断A和B的结构

(1) $A(C_4H_6) \xrightarrow[\text{氧化}]{KMnO_4} CH_3COOH$

(2) $B(C_8H_{10}) \xrightarrow[\text{氧化}]{KMnO_4} CH_3COOH + HOOCCH_2CH_2COOH$

A $H_3C—C\equiv C—CH_3$

B $H_3C—C\equiv C—CH_2\text{-}CH_2\text{-}C\equiv C—CH_3$

5、亲核加成反应

$$HC{\equiv}CH + CH_3OH \xrightarrow[160\sim165^oC]{20\%KOH/H_2O} H_2C{=}CH{-}O{-}CH_3$$

甲基乙烯基醚

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + RO^-K^+ \longrightarrow ROCH{=}\overset{-}{C}H \xrightarrow{ROH} ROCH{=}CH_2 + RO^-$$

$$HC{\equiv}CH + CH_3COOH \xrightarrow[170\sim230^oC]{Zn(Ac)_2/活性C} H_2C{=}CH{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$$

醋酸乙烯酯

$$H_3C{-}C{\equiv}C{-}H + HCN \xrightarrow[CuCl_2]{NH_4Cl} H_3C{-}\underset{\underset{CN}{|}}{C}{=}CH_2$$

异丁烯腈

四、 制备

一、乙炔的制备

1、电石为原料

$$CaO + 3C \xrightarrow[\text{电炉}]{2500\sim3000^{o}C} CaC_2 + CO$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

2、天然气为原料

$$2CH_4 \xrightarrow{\sim1500^{o}C} HC{\equiv}CH + 3H_2$$

四、 制备

二、其它炔烃的制备

$$H_3C-CH_2-CHBr_2 \xrightarrow[\triangle]{KOH,乙醇} H_3C-C\equiv CH + 2HBr$$

$$H_3C-\underset{Cl}{CH}-\underset{Cl}{CH_2} \xrightarrow[\triangle]{KOH,乙醇} H_3C-C\equiv CH + 2HCl$$

$$HC\equiv CNa + CH_3CH_2Cl \longrightarrow HC\equiv C-CH_2CH_3$$

例题

完成下列转化

$$CH_3CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3C{\equiv}CH$$

解：

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{\text{浓 } H_2SO_4} CH_3CH{=}CH_2$$

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3\underset{Br}{\underset{|}{C}}H\text{-}\underset{Br}{\underset{|}{C}}H_2$$

$$CH_3\underset{Br}{\underset{|}{C}}H\text{-}\underset{Br}{\underset{|}{C}}H_2 \xrightarrow[\triangle]{KOH\ /\ EtOH} CH_3C{\equiv}CH$$

第二节　二烯烃

一、分类与命名

1、隔离二烯烃（isolated diene)

$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

2、聚集二烯烃(cumulated diene)

$H_2C{=}{=}C{=}{=}CH_2$

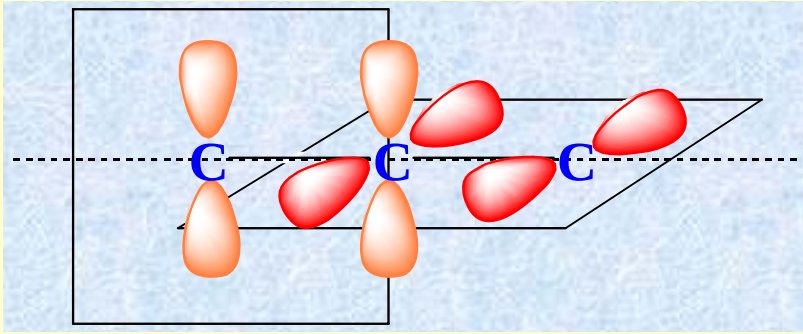
丙二烯

3、共轭二烯烃(conjugaaated diene)

$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$　　1, 3-丁二烯

二、丙二烯的结构和性质

结构：



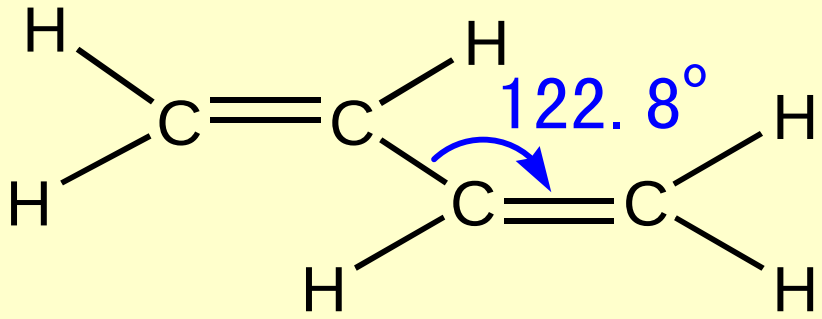
性质：

$$H_2C{=}C{=}CH_2 \xrightarrow[\text{乙醇}]{KOH} CH_3C{\equiv}CH$$

$$H_2C{=}C{=}CH_2 \xrightarrow[H_2O]{H^+} CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$$

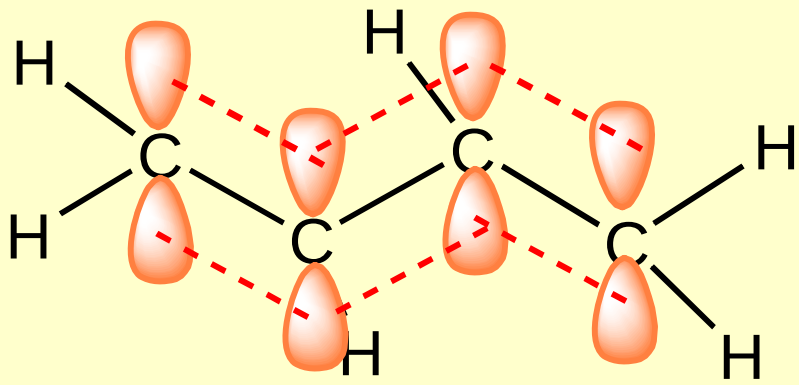
三、1，3－丁二烯

1、结构



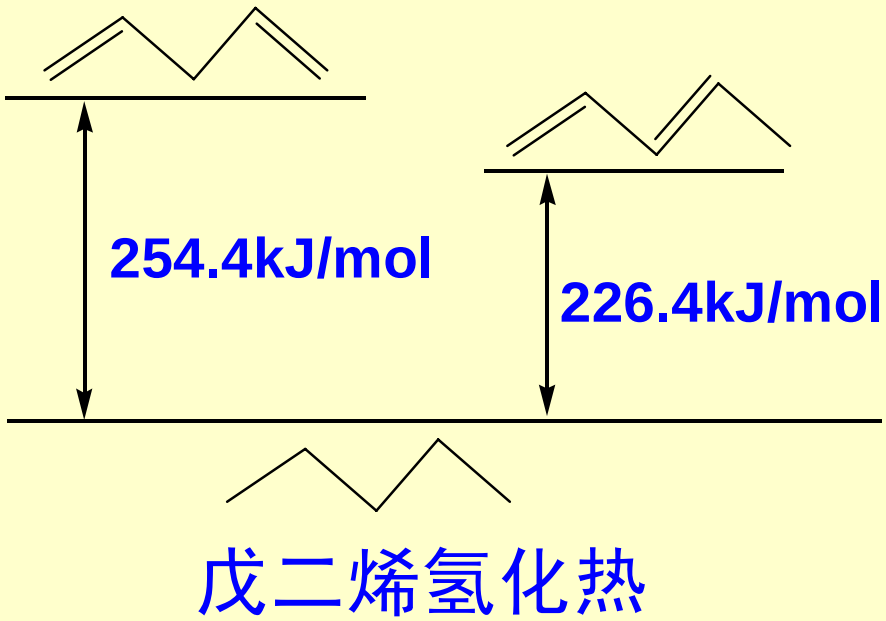
C-C 0.146nm　　C=C 0.136nm

乙烷 C-C 0.154nm　　乙烯 C=C 0.134nm



1、结构

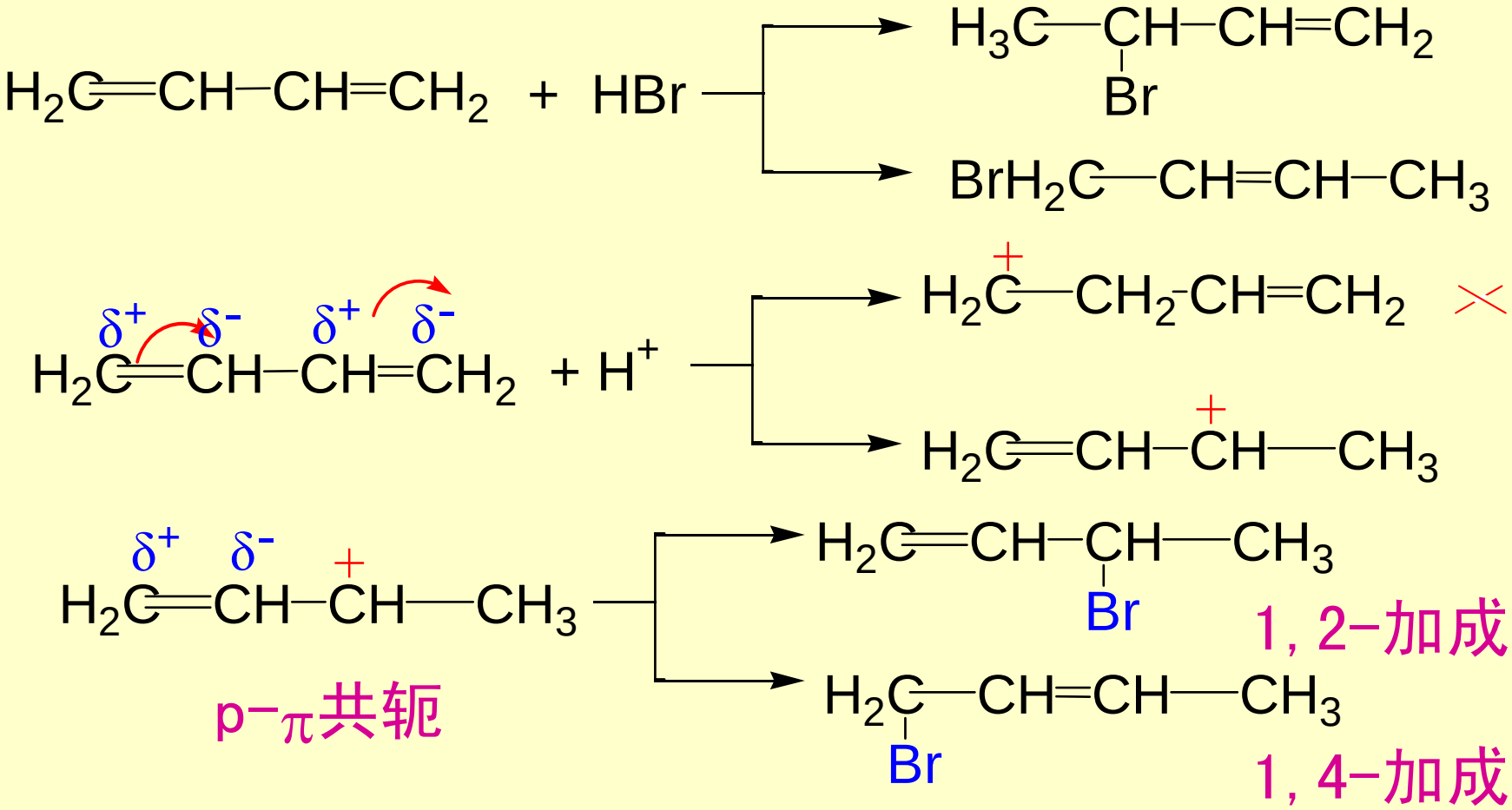
氢化热：烯烃氢化时，断裂一个π键形成两个σ键所放出的能量。



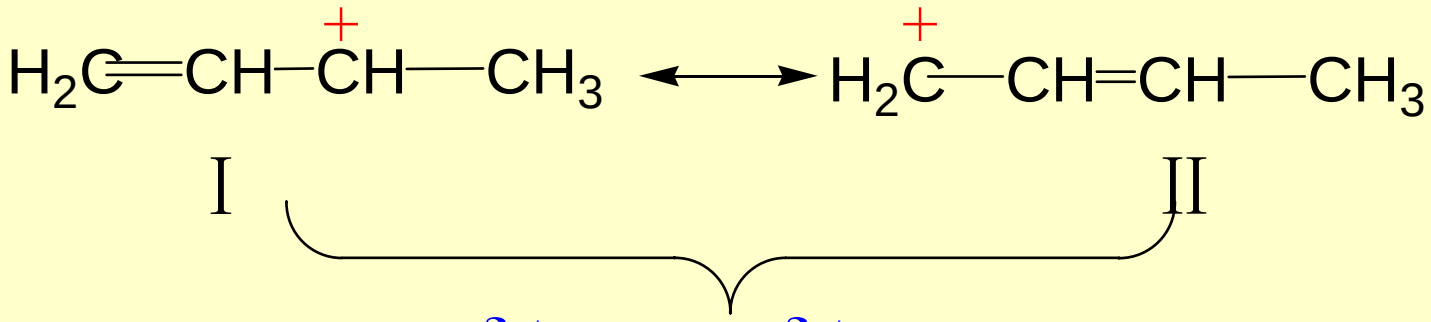
共轭效应：由于共轭双键的存在，而使分子中原子间发生相互影响，以至引起键长的平均化， 体系稳定性增强的作用。

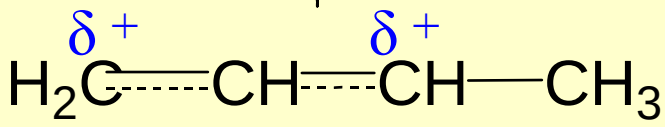
2、共轭二烯的反应

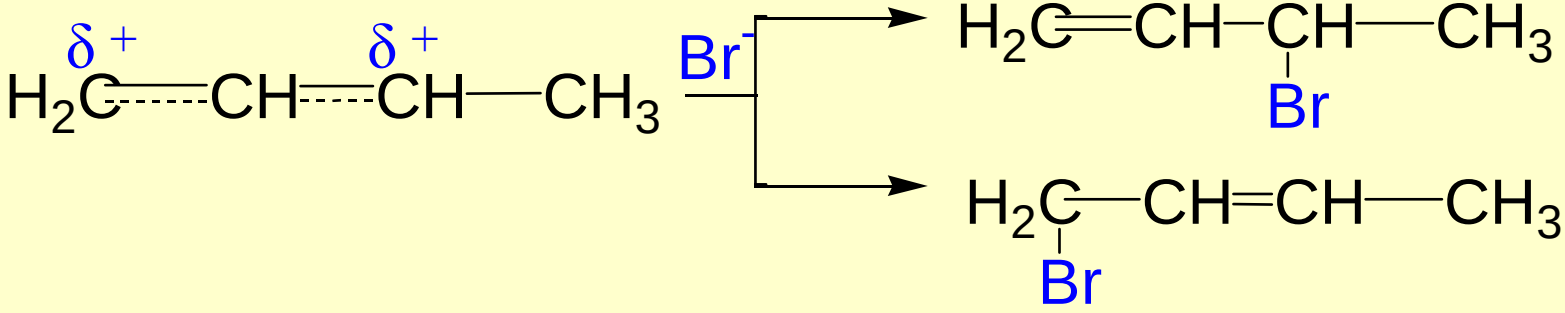
（1）亲电加成　1，2-加成与1，4-加成



(1)亲电加成


H2C=CH-CH+-CH3
H2C+-CH=CH-CH3
I
II

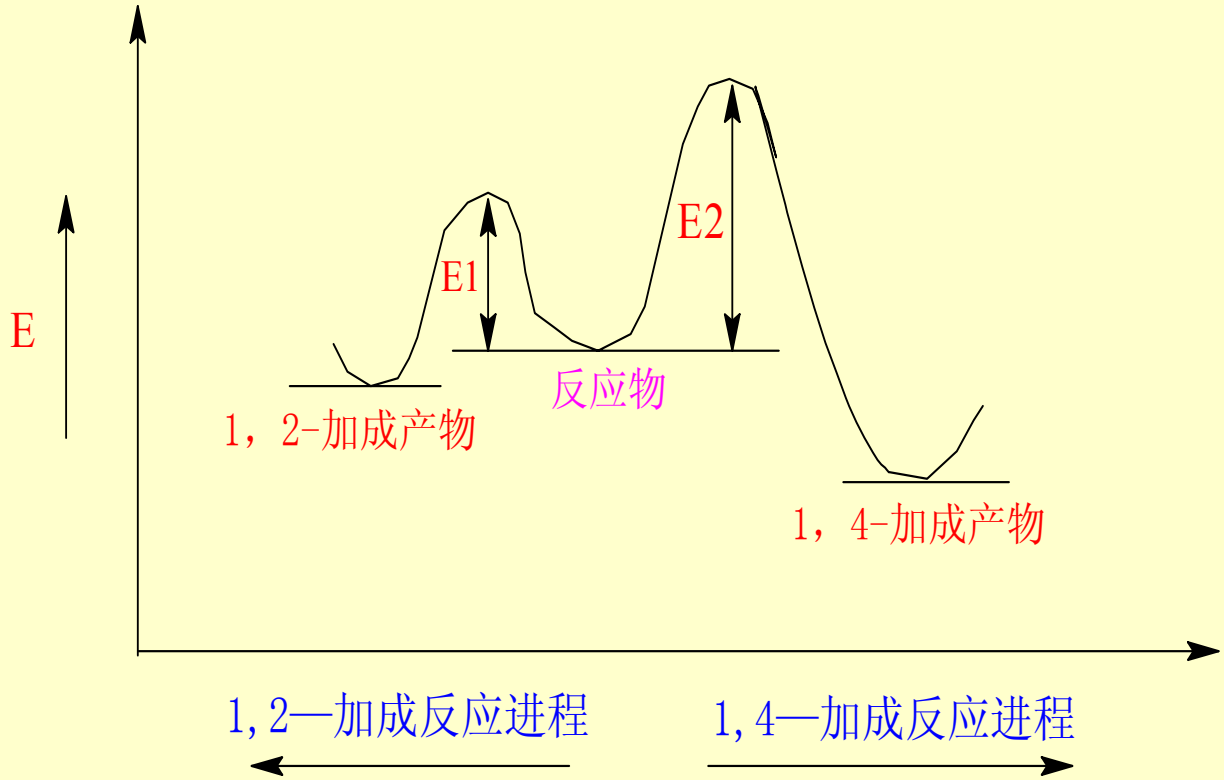
共振杂化体 
δ+
δ+
H2C------CH------CH-CH3


δ+
δ+
H2C------CH------CH-CH3
Br-
H2C=CH-CH-CH3
Br
H2C-CH=CH-CH3
Br

(1)亲电加成

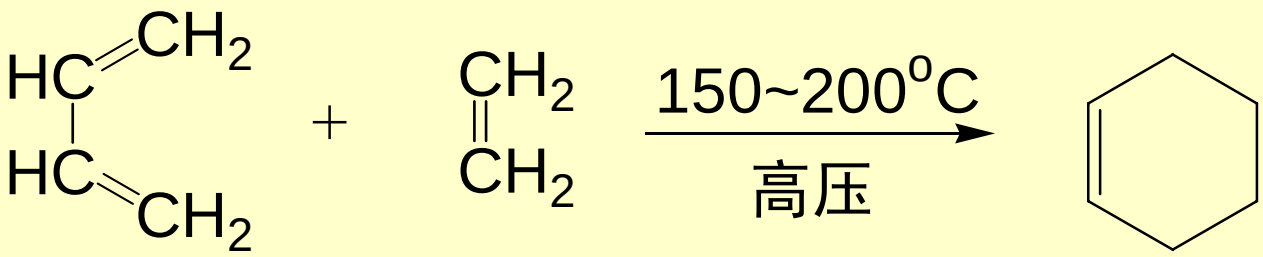
速率控制和平衡控制：

这里的**1,2-**加成和**1,4-**加成是二个互相竞争的反应，低温时有利于**1,2-**加成，是速率控制，高温时有利于**1,4-**加成，是平衡控制



（2）狄尔斯-阿尔德（Diels-Alder）反应

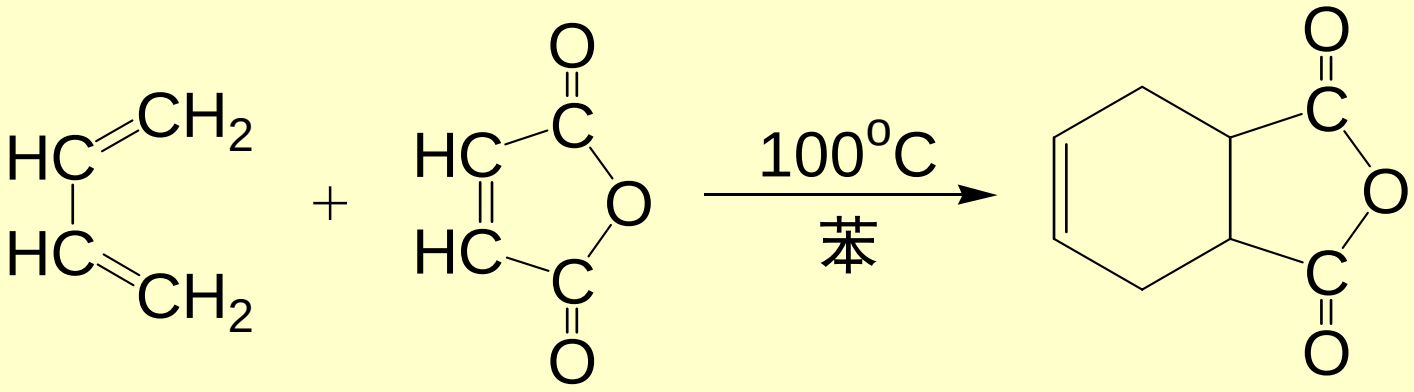
共轭二烯烃可与亲双烯体发生1，4-加成反应生成环状化合物。

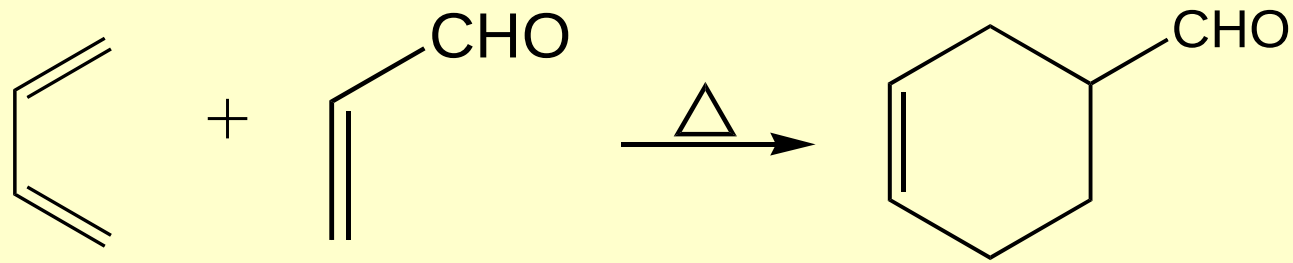


双烯体　　亲双烯体

（2）狄尔斯-阿尔德（Diels-Alder）反应

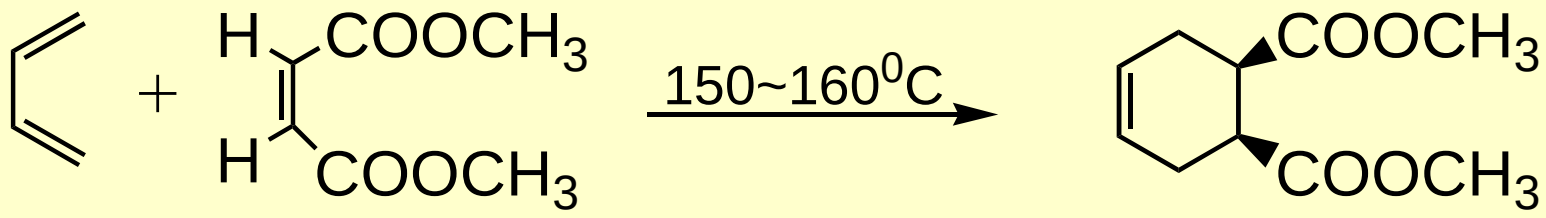
特点： ①亲双烯体有吸电子基，对反应有活化作用



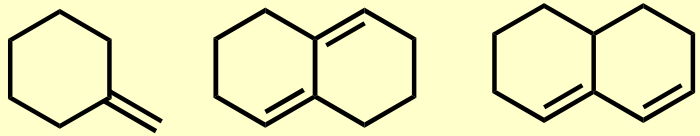


（2）狄尔斯-阿尔德（Diels-Alder）反应

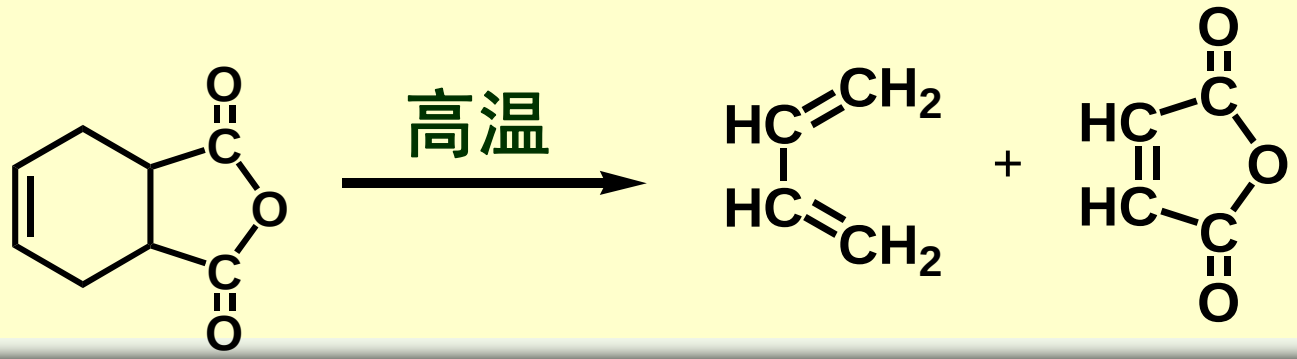
②顺式加成



③s-反式共轭二烯烃不能发生反应



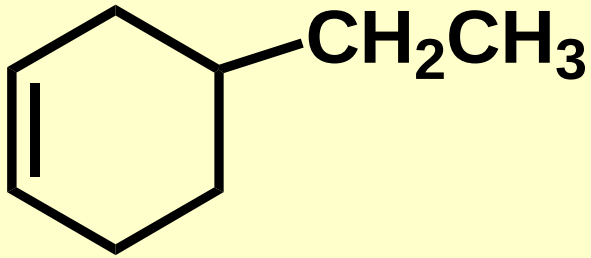
④可逆性



（2）狄尔斯-阿尔德（Diels-Alder）反应

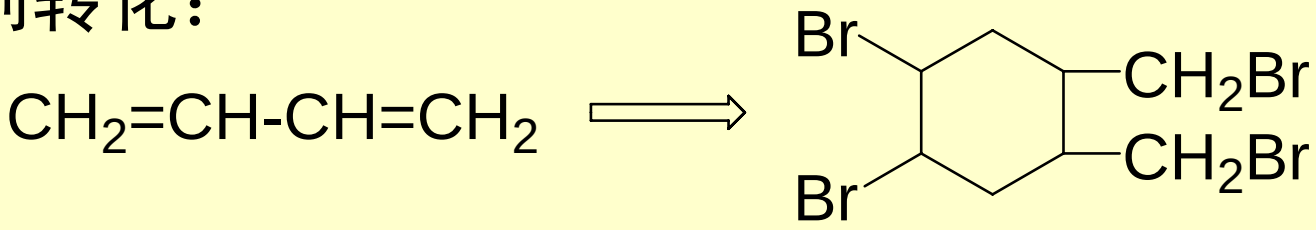
应用：　鉴别、分离和提纯

合成六元环状化合物

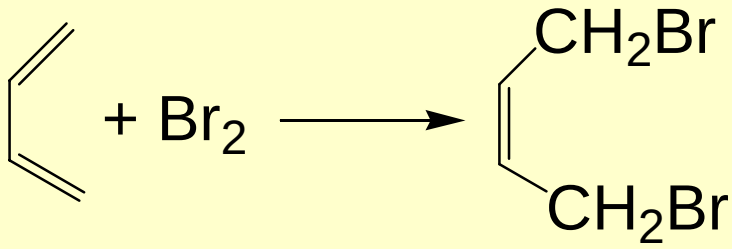


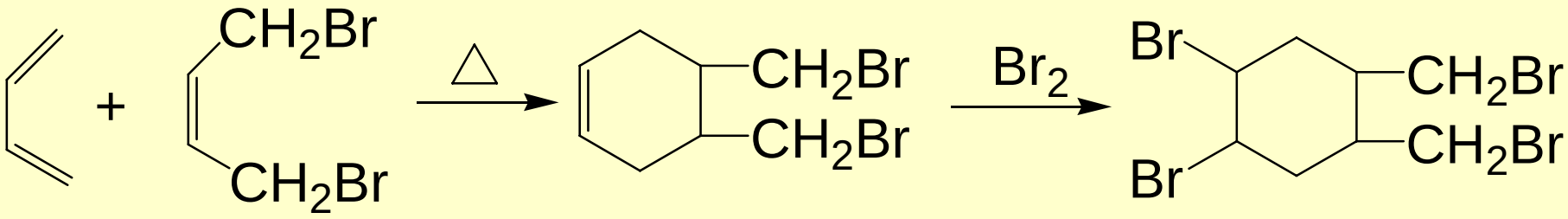
例题与讨论

完成下列转化：



解答：

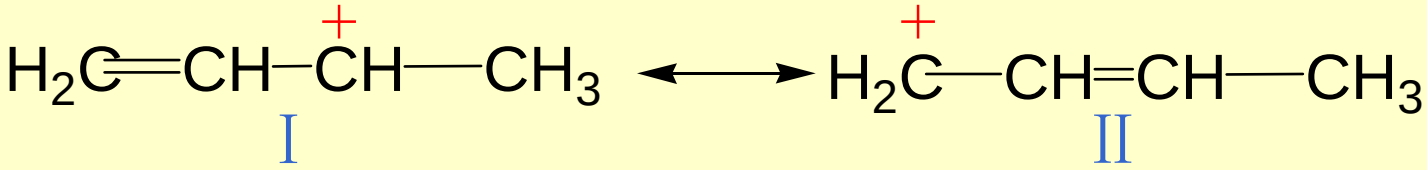




例题与讨论

请解释下述事实：（1）1，3-丁二烯和HBr进行1，2-加成比1，4-加成更快。（2）1，3-丁二烯和HBr进行1，4-加成的产物比1，2-加成的产物更稳定。

解：（1）



因为-CH_3的+I效应，（Ⅰ）比（Ⅱ）更稳定，即正电荷分散的更好，所以形成（Ⅰ）较（Ⅱ）快，因此1，2-加成比1，4-加成为快。

（2）在1，4-加成的产物中，双键所有的取代基比1，2-加成的产物更多，因此，它是更稳定的。

第三节 共轭效应

一、共轭效应

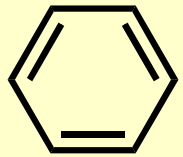
分子中电子离域现象（用C表示）。只存在与共轭体系（定域）

共轭效应
诱导效应
} 电子效应

二、共轭体系类型

（1） π - π 共轭

$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$



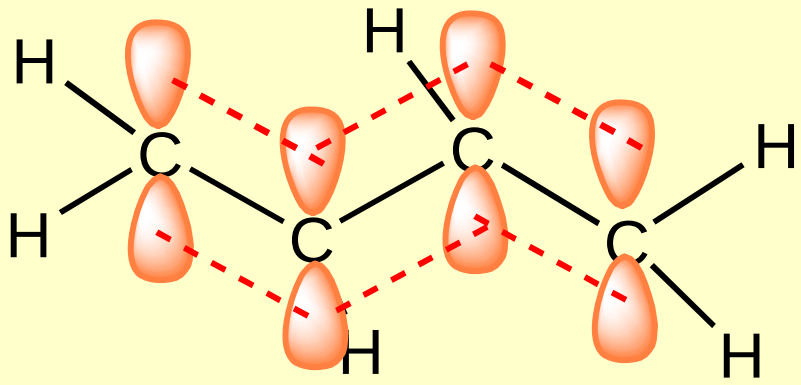
（2） p- π 共轭

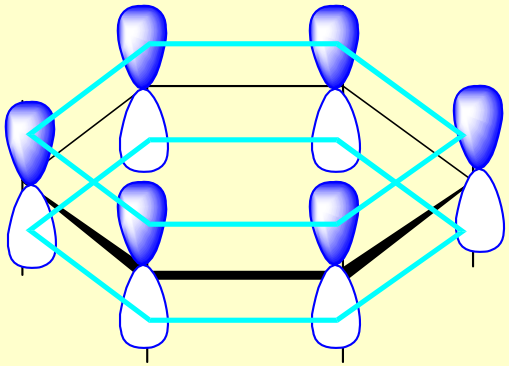
$CH_2{=}CH{-}Cl$　　$CH_2{=}CH{-}H_2\overset{+}{C}$　　$CH_2{=}CH{-}H_2\overset{\bullet}{C}$

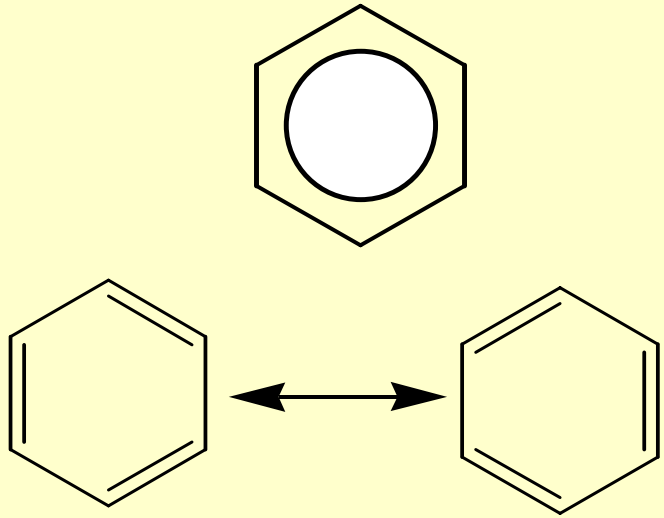
（3） σ - π 、 σ -p超共轭

$CH_2{=}CH{-}CH_3$

（1） π - π 共轭

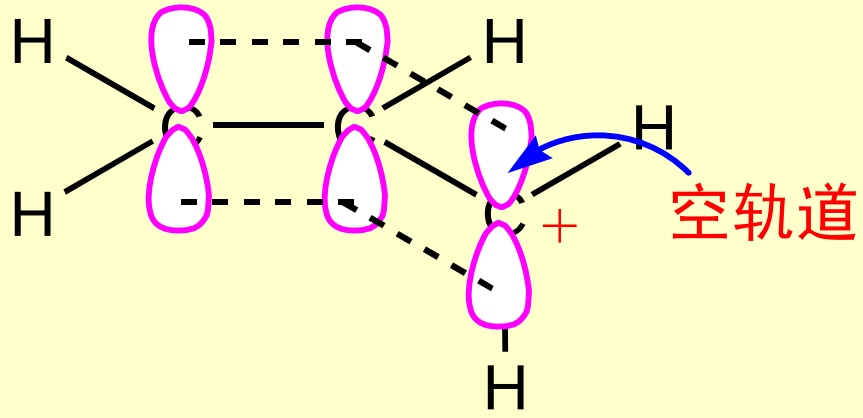


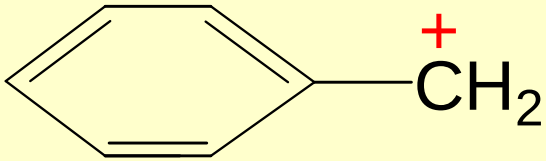


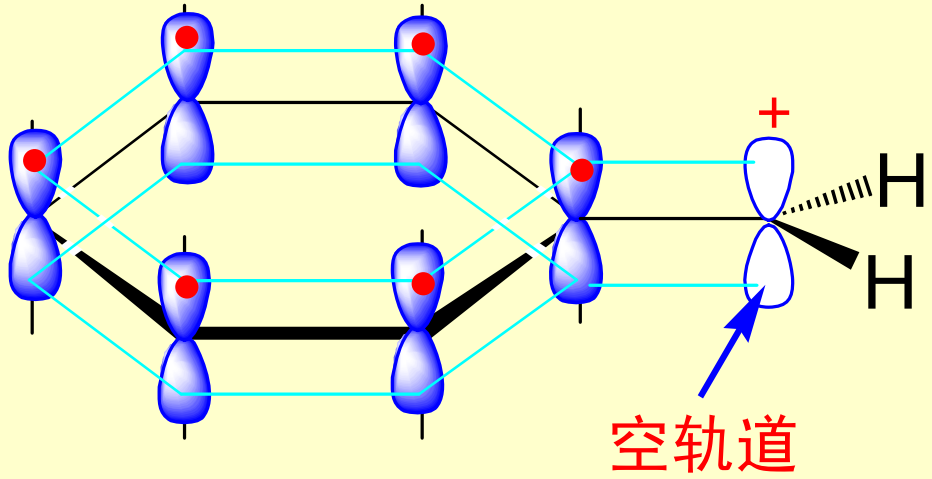


（2） p-π 共轭

$CH_2=CH-H_2C^+$



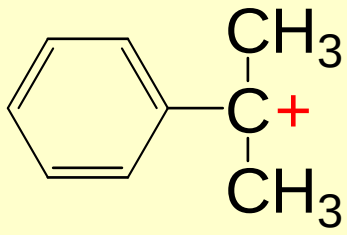
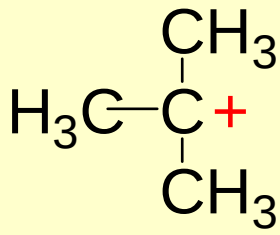




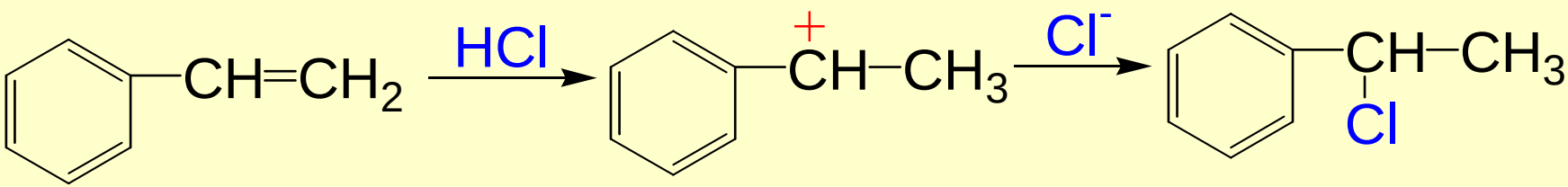
（2） p-π 共轭

正碳离子的稳定性： $3^{o} > 2^{o} > 1^{o}$

例题：排列下列正碳离子的稳定顺序

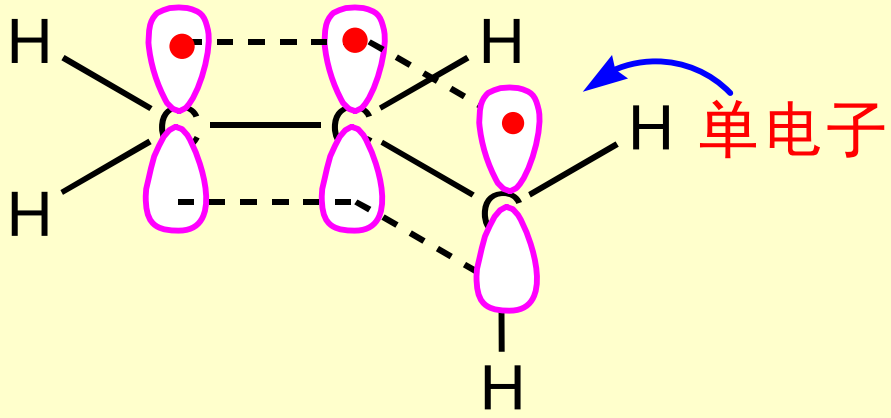
A. $C_2H_5-\overset{+}{C}H_2$ **B.**  **C.** 

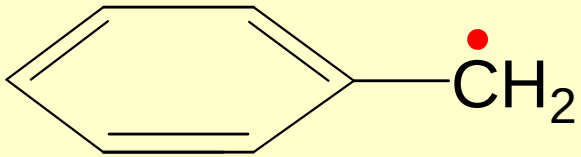
答案：**B.** > **C.** > **A.**

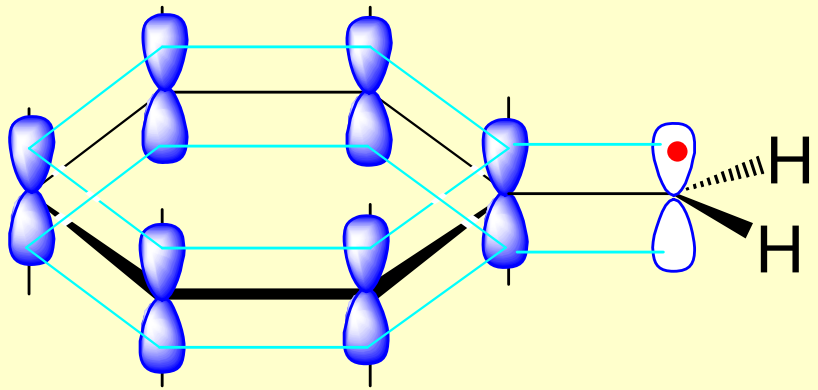


（2） p-π 共轭

$CH_2=CH-H_2\dot{C}$







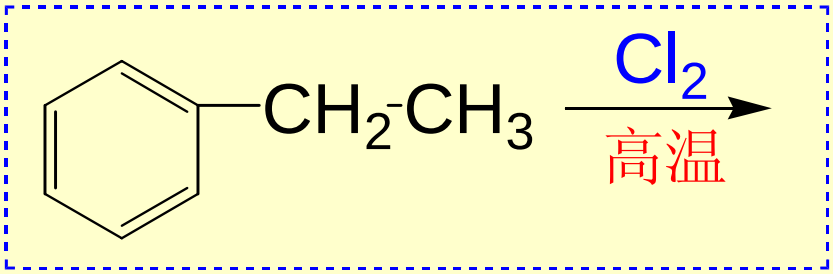
（2） p-π 共轭

$$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2}$$

$$Cl_2 \longrightarrow 2Cl\bullet$$

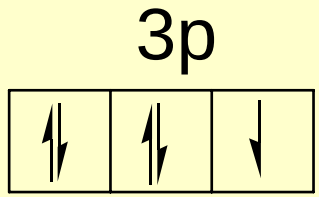
$$Cl\bullet + H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow H_2C{=}CH{-}\dot{C}H{-}CH_3$$

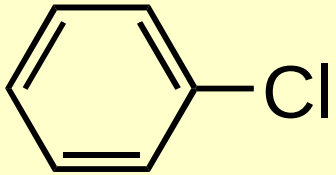
$$H_2C{=}CH{-}\dot{C}H{-}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow H_2C{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H{-}CH_3 + Cl\bullet$$

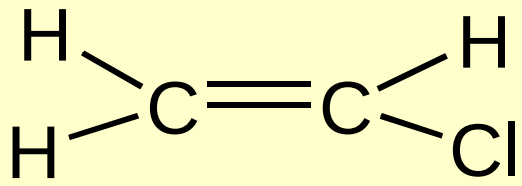


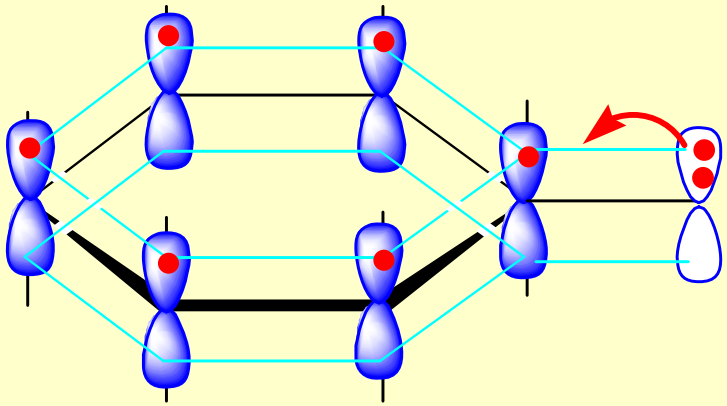
（2） p-π 共轭

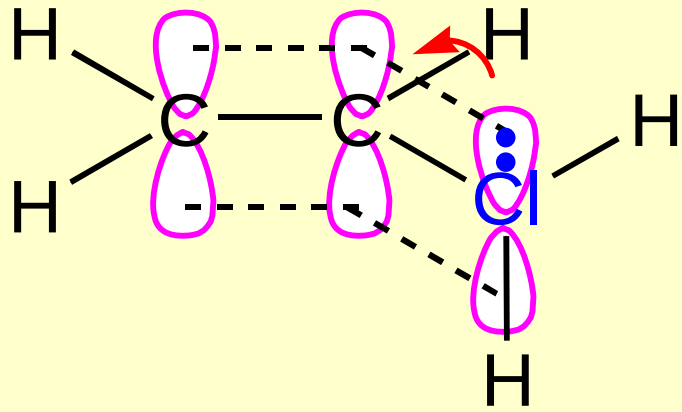
Cl：　$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

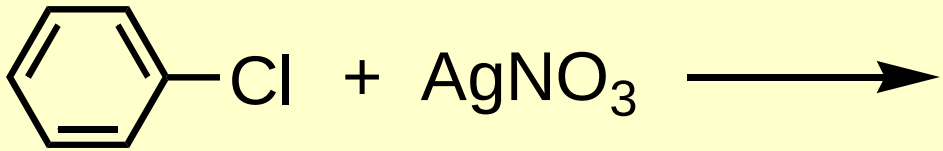








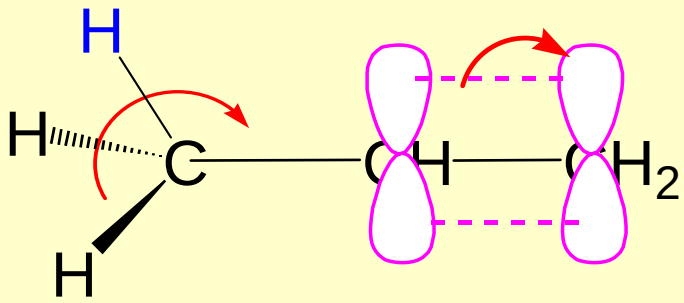


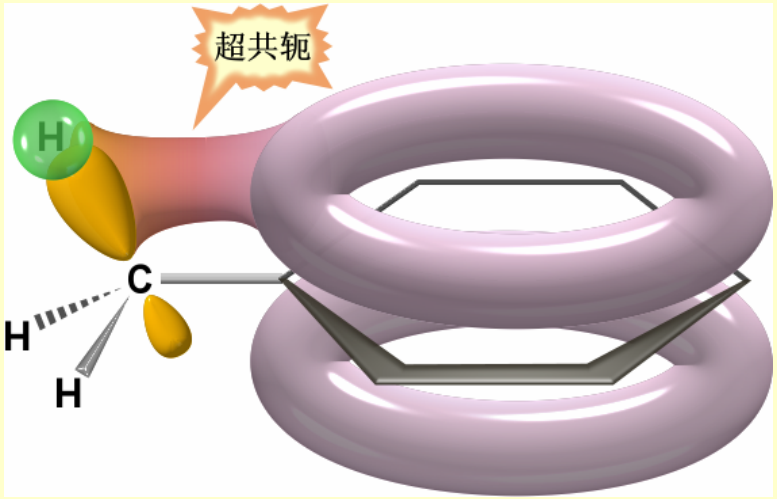


（3）超共轭

σ - π 超共轭

$H_3C-CH=CH_2$





三、共轭体系特征

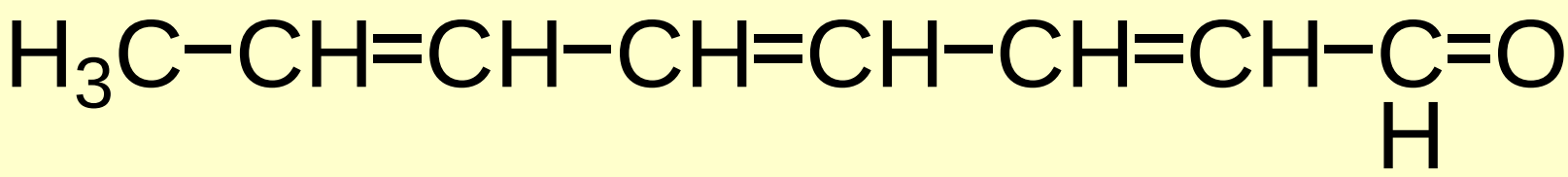
a. 键长趋于平均化

b. 体系能量降低，即分子更稳定

c. 紫外吸收向可见光方向移动

d. 折射率增加

四、共轭效应的传递

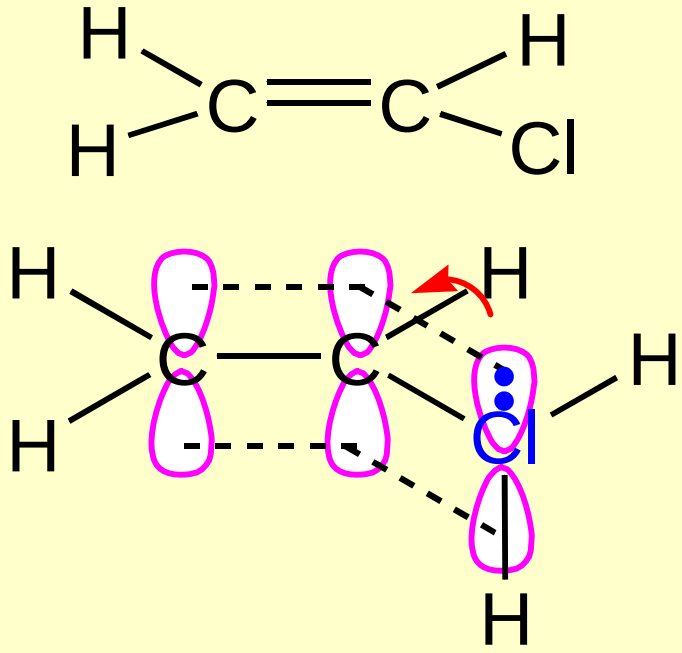


五、共轭体系的方向及相对强度

1、＋C及相对强度

同主族：$F > Cl > Br > I$

同周期：$NR_2 > OR > F$



超共轭：

$$CH_3 > CH_2R > CHR_2 > CR_3$$

五、共轭体系的方向及相对强度

2、—C及相对强度

$$H_3C-CH=CH-CH=CH-CH=CH-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O$$

$$=O > =NR > =CR_2$$

$$=O > =S$$

$$H_3C-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=CH_2 \xrightarrow{HCl}$$

五、共轭体系的方向及相对强度

P-π 共轭强度顺序：

（+E效应）
+C

$$-\ddot{F} > -\ddot{Cl} > -\ddot{Br} > -\ddot{I}$$

$$-\ddot{O}R > -\ddot{S}R > -\ddot{S}eR > -\ddot{T}eR$$

$$-O^- > -S^- > -Se^- > -Te^-$$

$$-\ddot{N}R_2 > -\ddot{O}R > -\ddot{F}$$